

## Catalysts, method of preparing these catalysts and method of using said catalysts.

Patent Number: 英 EP0277004

Publication date: 1988-08-03

Inventor(s): TURNER HOWARD WILLIAM

Applicant(s):: EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)

Requested Patent: 英 WO8805793

Application Number: EP19880300699 19880127

Priority Number(s): US19870008800 19870130; US19870133480 19871222

IPC Classification: C07F17/00 ; C08F4/64 ; C08F4/76 ; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00, C07F17/00

Equivalents: AU1245288, AU617990, BR8805026, CA1339142, CZ8800579, DE3855666D, DE3856424D, DE3856424T, ES2094174T, ES2150931T, 英 FI101477B, FI884487, 英 HU211065, IL85097, 英 JP11255814, 英 JP11255815, JP1502036T, JP2918193B2, JP2953686B2, JP2965572B2, JP3119304B2, JP3119305B2, 英 JP8034809, 英 JP8034810, KR9615192, NO179589B, NO179589C, PL270367, 英 PT86672, RU2062649, RU2139291, YU16288, YU178689

### Abstract

A catalyst is prepared by combining a first compound consisting of a bis(cyclopentadienyl)metal compound having one of the following general formulae: 1. (A-Cp)MX<sub>1</sub>X<sub>2</sub> 2. (A-Cp)M @@@@'2 3. (A-Cp)ML 4. (Cp\*)(Cp @@@X<sub>1</sub> Wherein: M is a metal selected from the Group consisting of titanium, zirconium and hafnium; (A-Cp) is either (Cp) (Cp\*) or Cp-A'-Cp\* and Cp and Cp\* are the same or different substituted or unsubstituted cyclopentadienyl radicals; A' is a covalent bridging group; L is an olefin, diolefin or aryne ligand; X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are, independently, selected from the group consisting of hydride radicals, hydrocarbyl radicals, substituted-hydrocarbyl radicals, organometalloid radicals and the like; X'<sub>1</sub> and X'<sub>2</sub> are joined and bound to the metal atom to form a metallacycle, in which the metal atom, X'<sub>1</sub> and X'<sub>2</sub> form a hydrocarbocyclic ring containing from about 3 to about 20 carbon atoms; and R is a substituent on one of the cyclopentadienyl radicals which is also bound to the metal atom. With a second compound which is an ion exchange compound comprising a cation which will irreversibly react with a ligand on said first component and an anion which is a single coordination complex comprising a plurality of lipophilic radicals covalently coordinated to and shielding a central charge-bearing metal or metalloid atom, which anion is bulky and stable to reactions involving the cation of the second component. Upon combination of the first and second components, the cation of the second component reacts with one of the ligands of the first component, thereby generating an ion pair consisting of a Group IV-B metal cation with a formal coordination number of 3 and a valence of +4 and the aforementioned anion, which anion is compatible with and noncoordinating towards the metal cation formed from the first component. Suitable second components may be represented by the following general formula: [(L'-H)<+>]d[(M')Q<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>...Q<sub>n</sub>]- Wherein: L' is a neutral Lewis base; H is a hydrogen atom; [L'-H] is a Bronsted acid; M' is a metal or metalloid selected from the Groups subtended by Groups V-B to V-A of the Periodic Table of the Elements; ie., Groups V-B, VI-B, VII-B, VIII, I-B, II-B, III-A, IV-A and V-A; Q<sub>1</sub> to Q<sub>n</sub> are selected, independently, from the Group consisting of hydride radicals, dialkylamido radicals, alkoxide and aryloxy radicals, hydrocarbyl and substituted-hydrocarbyl radicals and organometalloid radicals and any one, but not more than one, of Q<sub>1</sub> to Q<sub>n</sub> may be a halide radical - the remaining Q<sub>1</sub> to Q<sub>n</sub> being, independently, selected from the foregoing radicals; m is an integer from 1 to 7; n is an integer from 2 to 8; and n - m = d. Many of the catalysts thus formed are stable and isolable and may be recovered and stored. The catalysts may be preformed and then used to polymerize olefins, diolefins and/or acetylenically unsaturated compounds either alone or in combination with each other or with other monomers or the catalysts may be formed in situ during polymerization by adding the separate components to the polymerization reaction. The catalyst will be formed when the two components are combined in a suitable solvent or diluent at a temperature within the range from about -100 DEG C to about 300 DEG C. The catalysts thus prepared afford better control of polymer molecular weight and are not subject to equilibrium reversal. The catalysts thus produced are also less pyrophoric than the more conventional Ziegler-Natta olefin polymerization catalysts. Certain of the catalysts also yield homopolymers of alpha -olefins having relatively high molecular weights. Certain of these catalysts also yield copolymers containing significantly more comonomer, many of which copolymers will be elastomeric.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公表特許公報(A)

平1-502036

⑬ 公表 平成1年(1989)7月13日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 10/00  
4/64

識別記号

MFG

庁内整理番号

8319-4J

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 20 頁)

⑮ 発明の名称 触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

⑯ 特 願 昭63-501583

⑰ 出 願 昭63(1988)1月27日

⑱ 翻訳文提出日 昭63(1988)9月27日

⑲ 国際出願 PCT/US88/00223

⑳ 国際公開番号 WO88/05793

㉑ 国際公開日 昭63(1988)8月11日

優先権主張 ㉒ 1987年1月30日 ㉓ 米国(US) ㉔ 008800

㉕ 1987年12月22日 ㉖ 米国(US) ㉗ 133480

⑲ 発 明 者 ターナー、ハワード・ウィリアム アメリカ合衆国77598テキサス州ウェブスター、エルダー・グレンム 303

⑲ 発 明 者 ラトキー、グリゴリー・ジョージ アメリカ合衆国77062テキサス州ヒューストン、スペース・センター・ブールバード 15900、エヌー2

⑲ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900

⑲ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外3名

⑲ 指 定 国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU

## 浄書(内容に変更なし)

## 請求の範囲

1. (a) プロトンと反応し得る最低1種の置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物から成り、その金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低1種類の第一化合物と、プロトンを与えることのできるカチオンおよび共有結合で配位した複数の親油性基から成り、中心の電荷をもった金属またはメタロイド原子をおおう単独の配位錯化合物であって、かさが大きく、不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することのできるアニオンから成る最低1種類の第二化合物とを、適当な溶媒または希釈剤中で結合し;

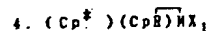
(b) 段階(a)における接触を、第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが上記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物に含まれる置換基と反応できるだけの十分な時間続け;

(c) 活性触媒を直接生成物として、または1種類またはそれ以上の直接生成物の分解産物として、段階(b)から回収する

各段階から成る触媒の製法。

2. 上記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物が次の一般式によってあらわされ:

1.  $(A-Cp)MX_1X_2$
2.  $(A-Cp)M\overline{X_1}X'_2$
3.  $(A-Cp)ML$ および/または



ここで:

Mはチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属で;

$(A-Cp)$ は  $(Cp)(Cp^*)$  または  $Cp-A'-Cp^*$  で、Cpおよび  $Cp^*$  は同じかまたは異なる置換または未置換シクロペンタジエニル基で;

A'は共有結合の架橋基;

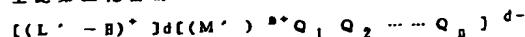
Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアリールリガンド;

$X_1$  および  $X_2$  はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から独立的に選択され;

$X'_1$  および  $X'_2$  は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここで金属原子、 $X'_1$  および  $X'_2$  は、約3から約20個の炭素原子を含む炭化水素環を形成し; Rは、金属原子にも結合する、シクロペンタジエニル基の一つの上にある置換基である

請求項1に記載の方法。

3. 上記第二化合物が一般式



によってあらわされ、

ここで:

Lは中性ルイス塩基;

Bは水素原子;

$[L' - H]^+$  はブレinstテッド酸；

$M'$  は元素周期表の第V-B〜V-A族の範囲内にある群、すなわち族V-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-A族から選択される金属またはメタロイドであり；

$Q_1 \sim Q_n$  は、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシドおよびアリールオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基および有機メタロイド基から成る群から独立に選択され、 $Q_1 \sim Q_n$  のいずれか、だがせいぜい1つがハライド基で、残る $Q_1 \sim Q_n$  が上記の基から独立に選択され； $m$  は1〜7の整数で；

$n$  は2〜8までの整数で； $a-b-d$  である

請求項1または請求項2に記載の方法。

#### 4. 上記第二化合物が一般式



であらわされ、

ここで；

$L'$  は中性ルイス塩基；

$H$  は水素原子；

$[L' - H]^+$  はブレinstテッド酸；

$B$  は原子価状態3の硼素；

$A_{r1}$  および  $A_{r2}$  は安定架橋基によって互いに連結する同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素基であり； $X_3$  および  $X_4$  は、ハイドライド基、ハ

リド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立に選択される

先行請求項のいずれか1項に記載の方法。

5. 第一化合物が請求項2に記載の一般式をもち、第二化合物が未置換または置換芳香族硼素化合物の三置換アンモニウム塩であり、第一化合物は二つの独立な置換または未置換シクロペンタジエニル基及び二つの低級アルキル置換基または二つのハイドライドを含む任意のビス(シクロペンタジエニル)金属化合物で、その金属は好ましくはジルコニウムまたはハフニウムである先行請求項のいずれか1項に記載の方法。

6. 上記第二化合物がトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素で、この場合に好ましくは第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルであり；或いは第二化合物が*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素でこの場合に第一化合物は好ましくはビス[1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル]ジルコニウムジメチルである請求項5に記載の方法。

7. 第二化合物が、トリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*p*-トリル)硼素、トリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*o*-トリル)硼素、トリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*o,p*-ジメチルフェニル)硼素およびトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*o,p*-ジメチルフェニル)硼

素から成る群から選択され、この場合第一化合物は好ましくはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルであり；或いは第二化合物がトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*p*-トリル)硼素およびトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*p*-エチルフェニル)硼素から成る群から選ばれ、この場合第一化合物は好ましくはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、および(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルから成る群から選ばれ；或いは第二化合物がトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素および*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素から成る群から選択される請求項5に記載の方法。

8. 第一化合物が請求項2の一般式2をもち、第二化合物がテトラ(置換芳香族)硼素化合物の三置換アンモニウム塩、好ましくは*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素で、この場合好ましくは第一化合物が1-ビス(シクロペンタジエニル)チタン-3-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコン-3-ジメチルシラシクロブタンおよび1-ビス(シクロペンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタンから成る群から選択される請求項1乃至4のいずれか1項に記載の方法。

9. 第一化合物が請求項2の一般式3を有し、第二化合

物がテトラ(置換芳香族)硼素化合物の三置換アンモニウム塩、好ましくはトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素で、この場合好ましくは第一化合物がビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)およびビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)から成る群から選択される請求項1乃至4のいずれか1項に記載の方法。

10. 第一化合物が請求項2に記載の一般式4を有し、第二化合物がテトラ(置換芳香族)硼素化合物の三置換アンモニウム塩で、上記第一化合物は好ましくは(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニルおよび(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルから成る群から選択されるとき第二化合物は好ましくはトリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素または*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素化合物である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の方法。

11. 2〜約18個の炭素原子を含む $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーおよび/または2〜約18個の炭素原子を含むアセチレン性不飽和化合物を単独で、または互いに組み合わせ、または他のモノマーと組み合わせる方法であって、

(x) 2～約18個の炭素原子を含むオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和化合物を単独で、または互いに組み合わせ、または他のモノマーと組み合わせ、適当な担体、溶媒または希釈剤中で、先行請求項いづれか1項に記載の方法によってあらかじめつくられたか或いは重合中にそのままの場所で(in situ)つくられた触媒と接触させ、

(b) 段階(a)の接触を、1種類または複数種類のモノマーの少くも一部を重合させるのに十分な時間続け、

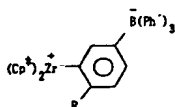
(c) ポリマー生成物を回収する

各段階から成る方法。

12. 請求項1乃至10のいづれか1項に記載の方法によってつくられる触媒。

13.  $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィン、アセチレン性不飽和モノマーおよびそれらの混合物から成る群から選択されるモノマーを含んで成る、請求項12に記載の触媒で製造されたポリマー。

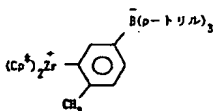
14. 次の一般構造式を有し



ここで、

$Cp^*$  はペルアルキル置換シクロペンタジエニル基で、ここでアルキル置換基の各々は同じかまたは異なる

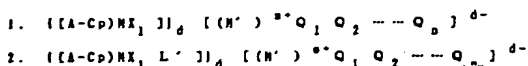
ここで  $Cp^*$  は (ペンタメチルシクロペンタジエニル) 基であり；または



ここで  $Cp^*$  は (エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) 基である；を有する

請求項14に記載の物質組成物。

16. 物質組成物として、次の一般式の一つによってあらわされ、



ここで、

Mはチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属で；(A-Cp)は  $(Cp)(Cp^*)$  または  $Cp-A'-Cp^*$  で、Cpおよび  $Cp^*$  は同じかまたは異なる置換または未置換シクロペンタジエニル基で；

A' は共有結合の架橋基；

$X_1$  はハイドライド基、ヒドロカルビル基；置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、

L' は中性ルイス塩基で；

M' は元素周期表の第V-B～VI-A族の範囲内の群；す

$C_1 - C_{20}$ アルキル基であり；Bは硼素で；

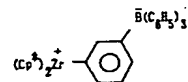
Zrはジルコニウム；

Ph' はフェニルまたはアルキル置換フェニル基で、3つのPh'の各々は同じかまたは異なり、アルキル置換基は  $C_1 - C_{14}$  で；

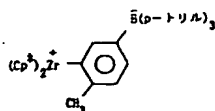
Rは水素または1～約14個の炭素原子を有するアルキル基である

有機金属化合物を含む物質組成物。

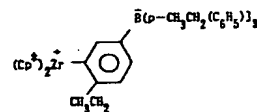
15. 次の一般式：



ここで  $Cp^*$  は (ペンタメチルシクロペンタジエニル) 基であり；



ここで  $Cp^*$  は (ペンタメチルシクロペンタジエニル) 基であり；



なわち族V-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-Aから選択される金属またはメタロイドで；

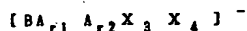
$Q_1 \sim Q_n$  はハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコシドおよびアリールオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基から成る群から独立に選択され、 $Q_1 \sim Q_n$ のいづれか、だがせいぜい1個がハリド基で、残りの  $Q_1 \sim Q_n$  が上記の基から独立に選択され；

mは1～7の整数；nは2～8の整数；

n-a-dである

有機金属化合物。

17. アニオンが次の一般式によってあらわされ、



ここで、

Bは原子価状態3の硼素；

$A_{r1}$  および  $A_{r2}$  は、安定架橋基によって互いに連結する同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素；および

$X_3$  および  $X_4$  は、ハイドライド基、ハリド基およびヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立に選択される

請求項16に記載の物質組成物。

18. アニオンが未置換テトラ(芳香族)硼素アニオンおよび置換テトラ(芳香族)硼素アニオンから成る群から

選択される請求項17に記載の物質組成物。

触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

これは1987年1月30日提出の米国特許出願第008,800号の一部継続出願である。

#### 発明の背景

本発明は触媒として有用な物質組成物、これら触媒の製法およびこれら触媒で製造される重合生成物に関するものである。より詳細に述べるならば、本発明は触媒組成物、これら触媒組成物の製法、これら触媒を用いるオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合法およびこれら触媒でつくられるホモポリマーおよびコポリマーに関するものである。

オレフィン重合における可溶性チーグラナーナック型触媒の使用は先行技術ではもちろん公知である。概してこれら可溶性系は第IV-B族金属化合物および金属アルキル助触媒、特にアルミニウムアルキル助触媒から成る。これら触媒の亜種は、第IV-B族金属、特にチタニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物を、アルミニウムアルキル助触媒と組み合わせる含む亜種である。可溶性チーグラナーナック型オレフィン重合触媒のこの亜種における活性触媒種の実質的構造に関しては推測の域を出ないが、その活性触媒種は、不安定な安定化アニオンの存在下でオレフィンをアルキル化するかチオンまたはその分解産物であるという考え方が概ね容認されるように

みえる。この理論は先づ最初にブレスロウ(Breslow)およびニューバーグ(Newburg)、およびロング(Long)およびブレスロウによって提唱され、J. Am. Chem. Soc., 1959、81巻、81-88 ページおよびJ. Am. Chem. Soc., 1960、82巻、1953-1957 ページに掲載の彼等それぞれの論文に記されている。これら論文に示されるように、種々の研究はチタニウム化合物、すなわちビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジハリド、およびアルミニウムアルキルが触媒または触媒前駆体として用いられるとき、活性触媒種はチタニウムアルキル錯化合物またはそれから誘導される種類であることを示唆した。チタニウム化合物を用いるときイオンが存在する一すべてが平衡状態で一こともディアチコフスキー(Dyachkovskii)(Vyssokomol. Soyed., 1965、7巻114-115 ページ)およびディアチコフスキー、シロヴァ(Shilova)およびシロフ(Shilov)(J. Polym. Sci., C部、1967、2333-2339 ページ)によって示唆された。チタニウム化合物を用いるとき活性触媒種がカチオン錯化合物であることはその後アイシュ(Eisch)等(J. Am. Chem. Soc., 1985、107巻、7219-7221 ページ)によっても示唆された。

上記の論文は、活性触媒種がイオン対であり特にIV-B族金属成分がカチオン或いはその分解産物として存在するイオン対であることを教示または示唆し、またこれらの文献はこのような活性触媒種を形成する配位化学を教示または示唆している一方、それら論文のすべては活性

イオン性触媒種を形成するかまたは安定させるためにルイス酸から成る助触媒の使用を教示している。その活性触媒は明らかに二つの中性成分(メタロセンおよびアルミニウムアルキル)のルイス酸-ルイス塩基反応によって形成され、中性の明らかに不活性のアダクトとイオン対、多分活性触媒との間を平衡に導く。この平衡の結果として、活性カチオン触媒種を安定するために存在しなければならないアニオンのための競争がある。この平衡はもちろん可逆的で、そのような逆転は触媒を不活性化する。その上、これまでに考えられた触媒系は系に塩基性不純物が存在すると毒性作用にさらされる。さらに、溶性チーグラナーナック型触媒系に使用するためにこれまでに考えられたルイス酸のすべてと合わないまでも多くは、連鎖移動剤であり、その結果、生成ポリマーの分子量および分子量分布の有効なコントロールを阻害する。さらにまた、これまでに提案された触媒系は共重合プロセス、特に $\alpha$ -オレフィン共重合プロセスに用いた場合、複数の異なるモノマーのかんりの量の挿入、またはそのようなモノマーのランダム分布を概して容易にはしない。さらにまた、これまでに考えられた金属アルキル助触媒の、すべてと合わないまでも大部分は高度に自然発火性であり、その結果、使用するには危険である。

上記の触媒は高度に活性ではなく、第IV-B族金属としてジルコニウムまたはハフニウムが用いられるとき、そ

れらは概して活性ではない。しかし最近、ジルコニウムおよびハフニウムを含む第IV-B族金属のビス(シクロペンタジエニル)化合物をアルモキサンと共に用いた場合、活性チーグラ—ナック型触媒が形成されることが見出された。公知のように、これらの系、特にジルコニウムを含むこれらの系はいくつかの明らかな長所をもっている。それらの長所としては、前述のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム触媒よりもずっと高い活性および従来のチーグラ—ナック触媒によるよりも狭い分子量分布をもったポリマーが製造されることが含まれる。だが、これらの最近開発された触媒系は比較的低い分子量をもった重合生成物を与える。その上これらの最近開発された触媒系は、コポリマーに挿入されるコモノマーの量、またはこの中のそのようなモノマーの相対的分布に影響を与えなかった。さらに、これらの系は、依然として塩基性不純物が存在するとき毒性作用にさらされるし、効率的に機能するためには望ましくないほど過剰のアルモキサンを必要とする。

アルモキサン助触媒と共に用いられるビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物は、同族体のビス(シクロペンタジエニル)チタニウムまたはジルコニウム触媒と比較するとき、触媒活性、ポリマー分子量、またはコモノマーの挿入の程度または無作為性(randomness)に関して、もしあったとしてもほんのわずかの長所しか提供しない。これはギアネッティ(Gianetti)、ニコレッティ(Nicoletti)およびマゾチ(Mazzochi)(J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985、23巻、2117-2133 ページ)によって示唆された、彼等は、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物のエチレン重合速度は同様なビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物のそれより5~10倍遅いが、これら二触媒によって形成されたポリエチレンの分子量間にはほとんど差がない、と主張した。欧州特許出願第200351A2号(1986)は、エチレンとプロピレンとの共重合においてはビス(シクロペンタジエニル)チタニウム;ジルコニウム;とハフニウム化合物との間に、ポリマー分子量に関して分子分布またはプロピレンをランダムに挿入する能力に関してほとんど差がないことを示唆している。しかしながら最近、エヴェン(Even)等はJ. Am. Chem. Soc., 1987、109巻、8544-8545 ページに、アルモキサン助触媒と共に用いられるキラルハフニウムメタロセン化合物が同族のキラルジルコニウムメタロセンによって得られるものよりも高分子量のアイソタクチックポリプロピレンを与えることを開示した。

これまで考えられた配位触媒系のいくつかの欠点に照らして、(1)分子量および分子分布をよりよくコントロールでき、(2)活性化平衡にさらされず、(3)好ましくない助触媒の使用を含まない改良された触媒系が必要であることは明らかである。より高分子の重合生成物の製造を容易にし、大量のコモノマーのコポリマーへの

挿入を容易にし、このようなコポリマー中のこのようなコモノマーの相対的分布を変える触媒系が必要であることも容易に理解される。

挿入を容易にし、このようなコポリマー中のこのようなコモノマーの相対的分布を変える触媒系が必要であることも容易に理解される。

#### 発明の概要

今や、先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の上記のおよびその他の欠点のいくつかが、本発明のイオン性触媒のすべてによって排除され、または少くとも減少すること、そして先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の上記のおよびその他の欠点のすべてが、本発明のイオン性触媒のいくつか、およびそれによって提供される改良されたオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマー重合プロセスによって排除されまたは少くとも減少することが発見された。そこで、本発明の目的はオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合に有用な改良イオン性触媒系を提供することである。本発明のもう一つの目的はこのような改良触媒の製法を提供することである。本発明のその他の目的はこのような改良触媒を用いる改良重合プロセスを提供することである。本発明のもう一つの目的はイオン平衡逆転を受けないこのような改良触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は生成ポリマーの分子量および分子分布をよりよくコントロールできるこのような改良触媒を提供することである。本発明の別の目的は、火事の危険性がより少なくして使用できるこのような改良触媒を提供することである。本発

明のまた別の目的は、比較的高分子のポリマーを与える或る種の改良触媒、特に或る種のハフニウム含有触媒を提供することである。本発明のさらにまた別の目的は、比較的大量の複数のコモノマーを含むコポリマーを与え、そのコモノマーが少くとも無作為に近い状態に分布するような或る種の改良触媒、特に或る種のハフニウム含有触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、これら触媒で製造され、比較的狭い分子量分布をもち、或る金属不純物のない重合生成物を提供することである。本発明のまた別の目的は、これら触媒の或るもので製造される、比較的高い分子量をもつ重合生成物を提供することである。本発明のさらにまた別の目的は、これら触媒の或るもので製造され、比較的大量の複数のコモノマーを含み、そのコモノマーが少くとも無作為に近い状態に分布するような或るコポリマーを製造することである。本発明の上述のおよびそれ以外の目的、および長所は、この後に示される説明およびここに含まれる実施例から明らかになる。

本発明にしたがって、上述のおよびその他の目的および長所は、最低二つの成分を結合することによってつくられる触媒を使用することによって達成される。それら成分の第一は、第二成分または少くともその一部、たとえばそのカチオン部分と結合する最低1個のリガンドを含む第IV-B族金属化合物のビス(シクロペンタジエニル)誘導体である。それら成分の第二は、上記第IV-B族金属

化合物（第一成分）に含まれる最低1箇のリガンドと非可逆的に反応するカチオンと、（アニオンに）共有結合的に配位した複数の親油性基から成り中心の形式的に電荷をもった金属またはメタロイド原子をおおう（shield）単独の配位錯化合物であるアニオンであって、かさが大きく、不安定で、第二成分のカチオンを含むいかなる反応に対しても安定であるアニオンとから成るイオン交換性化合物である。その電荷をもった金属またはメタロイドは、水溶液によって加水分解されない配位錯化合物を形成することのできる金属またはメタロイドである。第一および第二成分を組み合わせると、第二成分のカチオンは第一成分のリガンドの一つと反応し、それによって、形式的な配位数3、原子価+4をもつ第IV-B族金属カチオンと、第一成分から形成される金属カチオンと適合し、それには配位しない上記のアニオンとから成るイオン対を生成する。第二化合物のアニオンは、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の触媒としての機能を妨害することなく第IV-B族金属カチオン錯化合物を安定することができなければならない。重合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって置換されるために十分に不安定でなければならない。たとえばボックマン(Bochmans)およびウィルソン(Wilson)は、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチルがテトラフルオロ硼酸と反応してビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルテトラフルオロボレート

るアニオンから成る塩である最低1種類の第二化合物とを結合させることによってつくられる。

ここで元素周期表のすべての参照は、CRC プレス社(CRC Press, Inc.)が1984年に出版し、著作権を取った元素周期表を参照している。また族（一つまたは複数）のあらゆる参照は、この元素周期表にあらわされる族（一つまたは複数）を参照する。

ここに用いられる用語“適合性非配位性アニオン”は、上記カチオンに配位しないかまたは、上記カチオンに弱く配位し、その結果中性ルイス塩基によって置換される程十分に不安定であるアニオンを意味する。用語“適合性非配位性アニオン”は、特に、本発明の触媒系において安定化アニオンとして機能するとき、アニオン置換基またはその断片を上記カチオンには移さず、それによって中性の四配位メタロセンおよび中性の金属またはメタロイド副産物を形成するアニオンを指す。適合性アニオンとは、最初に形成された錯化合物が分解するとき、中性にまで分解しないアニオンである。用語“メタロセン”は、ここで用いられるとき、半金属的特性を示す硼素、燐等のような非金属を含む。

本発明の改良触媒の製造において第一化合物として有用な第IV-B族金属化合物；すなわちチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウム化合物は、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムのビス(シクロペンタジエニル)誘導体である。概して、有用なチタニウム、ジルコニウム

形成すると報告した(J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,1986,1610-1611 ページ)。しかしそのアニオンはエチレンによって置換されるほど十分に不安定ではなかった。

#### 発明の詳細な説明

上述のように、本発明は、触媒、そのような触媒の製法、そのような触媒の使用法およびそのような触媒で製造された重合生成物に関するものである。その触媒は、 $\alpha$ -オレフィンジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーを単独で、または他の $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび/または他の不飽和モノマーと組み合わせて重合するために特に有用である。改良触媒は、第二化合物のカチオンと結合する最低一つのリガンドを含む元素周期表第IV-B族金属のビス(シクロペンタジエニル)誘導体であって、形式的には配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することのできる最低1種類の第一化合物と、上記第IV-B族金属化合物によって遊離される最低一つのリガンド(置換基)と非可逆的に結合するプロトンを与えることのできるカチオンおよび電荷をもった金属、またはメタロイドコアを含む単独の配位錯化合物であるアニオンであってかさが大きく、不安定で、第一成分から形成される第IV-B族金属カチオンと適合し、それには配位せず、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する能力を妨害することなく第IV-B族金属カチオンを安定することのでき

およびハフニウム化合物は次の一般式によってあらわされる：

1.  $(A-Cp)MX_1X_2$
2.  $(A-Cp)\overline{MX'_1X'_2}$
3.  $(A-Cp)HL$
4.  $(Cp^+)(CpR)\overline{MX_1}$

ここで：

(A-Cp)は  $(Cp)(Cp^+)$  または  $Cp-A'-Cp^+$  で Cp および  $Cp^+$  は同じか異なる置換または未置換のシクロペンタジエニル基で、ここで A' は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基である；M はチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから成る群から選択される金属で；L はオレフィン、ジオレフィンまたはアリールリガンド； $X_1$  および  $X_2$  はハイドライド基、1～約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1箇またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された、1～約20箇の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、第IV-A族元素を含む有機メタロイド基であってこの有機メタロイドの有機部分に含まれるヒドロカルビル置換基が独立的に1～約20箇の炭素原子を含む有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれ； $X'_1$  および  $X'_2$  は金属原子と結合して金属サイクル(metallacycle)を形成し、ここで金属原子、 $X'_1$  および  $X'_2$  が約3～約20箇の炭素原子を含む炭化水素環を形成し；R は、これもまた金属原子に結合しているシクロペンタジエ

ニル基の一つにある置換基、好ましくはヒドロカルビル置換基である。

シクロペンタジエニル基の各炭素原子は、独立的に、置換されていないか、ヒドロカルビル基、1箇またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された置換ヒドロカルビル基、メタロイドが第IV-A族元素から選ばれるヒドロカルビル置換メタロイド基およびハロゲン基から成る群から選択される同じか異なる基で置換される。シクロペンタジエニル基の最低1箇の水素原子を置換する適したヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は、1〜約20箇の炭素原子をもち、直鎖および分岐状アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を含む。同様に、および $X_1$  および/または $X_2$  がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基であるとき、各々は独立的に1〜約20箇の炭素原子を含み、直鎖または分岐状アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換シクロヒドロカルビル基、芳香族基またはアルキル置換芳香族基である。適した有機メタロイド基としては第IV-A族元素のモノ、ジ、およびトリ置換有機メタロイド基で、そのヒドロカルビル基の各々が1〜約20箇の炭素原子を含む基が挙げられる。より詳細に言うならば、適した有機メタロイド基は、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミル等である。

ブチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ペンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(およびビス(ペンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、[(*n*-ブチル)シクロペンタジエニル](シクロペンタジエニル)およびビス[(*n*-ブチル)シクロペンタジエニル]ジルコニウムジハイドライド、[(*i*-ブチル)シクロペンタジエニル](シクロペンタジエニル)およびビス[(*i*-ブチル)シクロペンタジエニル]ジルコニウムジハイドライド、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ペンジルシクロペンタジエニル)(シク

本発明の改良触媒の製造に用いられるビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物の例証的だが制限的でない実施例は、ジヒドロカルビル置換ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジエチル、ビシ(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(*n*-トリル)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(*p*-トリル)等；(モノヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、[(*n*-ブチル)シクロペンタジエニル](シクロペンタジエニル)およびビス[(*n*-ブチル)シクロペンタジエニル]ジルコニウムジメチル、[(*i*-ブチル)シクロペンタジエニル](シクロペンタジエニル)およびビス[(*i*-

ロペンタジエニル)およびビス(ペンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド等；(ポリヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ジメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ペルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ペルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(インデニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(ジメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム



ジハイドライド、(テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(ペルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(ペルメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(インデニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(インデニル) ジルコニウムジハイドライド等；(金属ヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(トリメチルスタニルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルスタニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(トリメチルプラムビルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルプラムビルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)

ス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライドおよびジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル)ジメコニウムジハイドライド等;ビス(シクロペンタジエニル)ジルコナサイクル、たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコナシクロブタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコナシクロペンタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコナインダン等;オレフィン、ジオレフィンおよびアリンリガンド置換ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル)(1,3-ブタジエン)ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)(2,3-ジメチル1,3-ブタジエン)ジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(ベンジン(bonzyne))ジルコニウム等;(ヒドロカルビル)(ハイドライド)置換ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(フェニル)(ハイドライド)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(メチル)(ハイドライド)等;シクロペンタジエニル基上の置換基が金属に結合しているビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ジルコニウムハイドライド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニル等である。

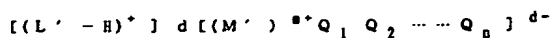
ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルスタニルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルスタニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルプラムビルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルプラムビルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド等；(ハロゲン置換シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) およびビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド等；シリル置換(シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジ(トリメチルシリル)、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジ(フェニルジメチルシリル)等；(架橋—ペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばメチレンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、メチレンビス

例証のビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムおよびビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物の同様なリストも作成することができるが、それらのリストはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物に関してすでに示したリストとほとんど同じであるから、そのようなリストは完全な開示には必要ないようである。しかしながら熟練せる当業者は、上に記載のビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物のいくつかに相当するビス（シクロペンタジエニル）ハフニウム化合物およびビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物が知られていないことに気がついている。そこでそのリストはこれらの化合物の分だけ減る。本発明の触媒組成物に有用な他のビス（シクロペンタジエニル）ハフニウム化合物および他のビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物並びに他のビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物は熟練せる当業者にはもちろん明らかである。

本発明の触媒の製造において第二成分として有用な化合物は、プロトンを与えることのできるブレンステッド酸であるカチオンと、電荷をもった金属またはメタロイドコアを含む単一の配位錯化合物を含む適合性非配位性アニオンであって、比較的大きく（かさ高）、二化合物が結合したとき生成する活性触媒種（第IV-B族カチオン）を安定させることができ、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和の物質またはその他の中性ルニ

イス塩基、たとえばエーテル、ニトリル等によって置換されるために十分不安定であるアニオンとから成る。上述のように、水中で安定である配位錯化合物を形成できるいかなる金属またはメタロイドでも第二化合物のアニオンに使用され、含まれる。通した金属としては、(これに制限されるものではないが) アルミニウム、金、白金等がある。通したメタロイドとしては(これに制限されるわけではないが) 硼素、燐、シリコン等がある。単一の金属またはメタロイド原子を含む配位錯化合物から成るアニオンを含む化合物はもちろん公知であり、多くの、特にアニオン部分に単一の硼素原子を含むそのような化合物が市場に出ている。これを考慮すると、単一の硼素原子を含む配位錯化合物から成るアニオンを含む塩がより好ましい。

概して、本発明の触媒の製造に有用な第二化合物は次の一般式によってあらわされる：



ここで：

$L'$  は中性ルイス塩基；

$H$  は水素元素；

$[L' - H]$  はブレンステッド酸；

$M'$  は元素周期表の第V-B～V-A族の範囲内の族、すなわちV-B、VI-B、VII-B、VIII-B、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-A族から選択される金属またはメタロイドである；

素原子を含む、金属が元素周期表の第IV-A族から選択されるヒドロカルビル置換金属(有機メタロイド)基等から成る群から独立的に選択される。

概して、 $A_{r1}$  および  $A_{r2}$  は、独立的に、約6～約20の炭素原子を含むいかなる芳香族または置換芳香族炭化水素基であってもよい、通した芳香族基は—但しこれに制限されるわけではない—フェニル、ナフチルおよびアントラセニル基を含む。有用な置換芳香族炭化水素基上の通した置換基は—但しこれに制限されるわけではない— $X_3$  または  $X_4$  として有用であるような、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基、アルコキシ基、アルキルアミド基、フルオロおよびフルオロヒドロカルビル基等である。その置換基は、硼素原子に結合している炭素原子に対して、オルト、メタまたはパラの位置であってよい。 $X_3$  および  $X_4$  のどちらかまたは両方がヒドロカルビル基であるとき、各々は  $A_{r1}$  および  $A_{r2}$  のように同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族基であるか、同じくその各々が1～約20の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル、アルゲニルまたはアルキニル基、約5～約8の炭素原子をもつ環状炭化水素基、または約6～約20の炭素原子を有するアルキル置換環状炭化水素基であってよい。また  $X_3$  および  $X_4$  は独立的にアルコキシおよびジアルキルアミド基—ここで上記アルコキシおよびジアルキルアミド基のアルキル部分は1～約20の炭素原子を含む—、1～約20の炭素原子を有するヒドロカルビ

$Q_1 \sim Q_n$  は、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシおよびアリルオキシ基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基および有機メタロイド基から成る群から独立的に選択され、 $Q_1 \sim Q_n$  のどれか(しかし一つより多くではない)がハリド基で、残りの  $Q_1 \sim Q_n$  は上記の基から独立的に選択される； $m$  は1から7までの整数； $n$  は2から8までの整数； $n-m=d$ 。

本発明の触媒の製造に特に有用である硼素を含む第二化合物は次の一般式によってあらわされる：



ここで：

$L'$  は中性ルイス塩基；

$H$  は水素元素；

$[L' - H]^+$  はブレンステッド酸；

$B$  は原子価3の硼素；

$A_{r1}$  および  $A_{r2}$  は約6～20の炭素原子を含む同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素基で、安定な架橋基によって互いに連結されていてもよく； $X_3$  および  $X_4$  は、ハイドライド基、ハリド基(同時には  $X_3$  か  $X_4$  のどちらかがハリドであるという条件つきで)、1～約20の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1個かそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、各ヒドロカルビル置換基が1～約20の炭

素原子を含む、金属が元素周期表の第IV-A族から選択されるヒドロカルビル置換金属(有機メタロイド)基等から成る群から独立的に選択される。上述のように、 $A_{r1}$  および  $A_{r2}$  は互いに連結していてもよい。同様に、 $A_{r1}$  および  $A_{r2}$  のどちらかまたは両方が  $X_3$  か  $X_4$  に連結することができる。最後に、 $X_3$  および  $X_4$  は適当な架橋基によって互いに連結することもできる。本発明の改良触媒の製造において第二成分として用いられる硼素化合物の例証的だか制限的でない例は、トリアルキル置換アンモニウム塩、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラ(*p*-トリル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラ(*o*-トリル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(*o,p*-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(*o,m*-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(*p*-トリフルオロメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリ(*o*-ブチル)アンモニウムテトラ(*o*-トリル)硼素等； $N,N$ -ジアルキルアニリニウム塩、たとえば $N,N$ -ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、 $N,N$ -ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、 $N,N$ -2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素等；ジアルキルアンモニウム塩、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペ

シクロペンタジエニル) 触媒、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル) 触媒、等；およびトリアリールホスフォニウム塩、たとえばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル) 触媒、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル) 触媒、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル) 触媒等である。

第二成分として有用なその他の金属およびメタロイドを含む適した化合物の同様なリストも作成可能であるが、そのようなリストは完全な開示には必要であるようには見えない。この点に関して上記のリストはすべてを網羅することを意図していないことに注意すべきであり、有用なその他の触媒化合物並びに他の金属またはメタロイドを含む有用化合物は、熟練せる当業者には上述の一般式から容易にわかる。

概して、および上に明記した大部分の第一成分が上に明記した大部分の第二成分と結合して活性オレフィン重合触媒を生成する一方、連続重合操作には、第一化合物から最初に形成される金属カチオンまたはその分解産物が比較的安定な触媒であることが重要である。アンモニウム塩を用いるとき、第二化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。さらに、第二成分の酸性度が第一成分に比較して十分大きくて、必要なプロトン移動を容易にすることも重要である。逆に金属錯化合物の塩基性は、必要なプロトン移動を容易にする

基をもつ第二化合物で、より有効な触媒が得られる。そのアニオンの、分解に対する抵抗をより大きくするもう一つの手段は、そのアニオンの弗素置換、特に、ペルフルオロ置換によって与えられる。弗素置換安定化アニオンはその後広範囲の金属化合物(第一成分)と共に用いることができる。

概して、その触媒は、適当な溶媒中で、約-100℃〜約300℃の温度範囲で二成分を結合することによってつくられる。その触媒を用いて、2〜約18の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーおよび/または4〜約18の炭素原子を有するジオレフィンをそれだけで、または組み合わせて重合できる。その触媒は $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーをその他の不飽和モノマーと組み合わせて重合するためにも用いられる。概して重合は先行技術で公知の条件で行われる。触媒系の成分が重合プロセスに加えられ、適当なモノマーを含む適した溶媒または希釈剤が上記重合プロセスに用いられる場合は、触媒系はその場所で(in situ)形成されることは当然理解される。しかしながら触媒を、重合段階に加える前に、別の段階で適当な溶媒中で形成することが好ましい。触媒は自然発火性の種類のものを含まないが、触媒の成分は湿気および酸素に敏感であり、窒素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性環境中でとり扱ったり、移動したりすべきである。

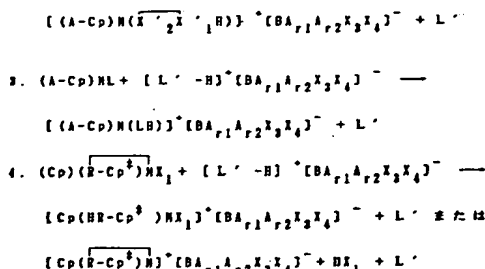
ほど十分大きくなければならない。或るメタロセン化合物一例証的だが非制限例としてビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルを用いる一は、最も強いブロンステッド酸以外のすべての反応に抵抗し、したがって本発明の触媒を形成する第一の成分としては適さない。概して、水溶液によって加水分解されるビス(シクロペンタジエニル)金属化合物はここに記載される触媒を形成するための第一成分として通していると考えることができる。

本発明の触媒の形成のための、第一(金属含有)成分の第二成分への結合に関して注意すべきことは、活性触媒生成のために結合する二化合物が、アニオンの断片一特にアリル基の、金属カチオンへの移動を避け、それによって触媒的不活性な種の形成を避けるように選択されなければならないという点である。これはアニオンのシクロペンタジエニル炭素原子上の置換基並びに芳香族炭素原子上の置換基に起因する立体障害によって行われる。それに引続いて、ペルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)は、未置換シクロペンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)と比較して、より広範囲の第二化合物と共に有効に用いられることがわかった。しかしながら、シクロペンタジエニル基上の置換基の量および大きさが減るにつれて、分解に対してより抵抗するアニオンを含む第二化合物、たとえばフェニル環のオルト位置に置換

上記のように、本発明の改良触媒は適した溶媒または希釈剤中でつくられるのが好ましい。適した溶媒または希釈剤はオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において溶媒として有用な、先行技術で公知のあらゆる溶媒を含む。そこで必ずしも制限的でない適した溶媒としては、直鎖状および分岐鎖炭化水素、たとえばイソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等；環式および脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン等、および芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等がある。適した溶媒は、モノマーまたはコモノマーとしてはたらく液体オレフィンも含む、これらには、エチレン、プロピレン、ブタジエン、シクロペンテン、1-ヘキサン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1,4-ヘキサジエン、1-オクテン、1-デセン等がある。適した溶媒としてはさらに、従来のチーグラマーナック型重合触媒を用いる場合には重合溶媒として概して役に立たない塩基性溶媒、たとえばクロロベンゼンもある。

発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、本発明の改良触媒をつくるのに用いられる二化合物が適当な溶媒または希釈剤中で結合する場合には、第二化合物のカチオン(酸性プロトン)の全部または一部が、金属含有成分(第一成分)の置換基の一つと結合する。第

一成分が上記の一般式1のそれに相当する式を有する場合には中性化合物が遊離し、その中性化合物は溶液中に残るかまたはガスとして放出される。この点に関して、注意しなければならないのは、金属含有成分（第一成分）中の $X_1$ または $X_2$ が水素化物(hydride)であるときには水素ガスが遊離する、ということである。同様に、 $X_1$ か $X_2$ がメチル基である場合、メタンがガスとして遊離する。第一成分が一般式2,3または4のそれらに相当する式をもつ場合、金属含有（第一成分）上の置換基の一つはプロトン化されるが、概して置換基は金属から遊離しない。第一成分対第二成分のモル比は1:1かそれ以上であることが好ましい。第二化合物のカチオンの共役塩基(conjugate base)は、もし残っているならば、溶液中に残る中性化合物かまたは生成した金属カチオンとの錯化合物である、但し、概ね第二化合物は、中性共役塩基と金属カチオンとの結合が弱い、または存在しないように選択される。したがって、この共役塩基の立体的かさが大きくなるにつれて、それは活性溶媒を妨害することなく溶液中にとどまっているだけである。同様に、第二化合物のカチオンがトリアルキルアンモニウムイオンである場合はこのイオンは水素原子を遊離してガス状水素、メタン等を形成し、このカチオンの共役塩基は三級アミンである。同様にして、カチオンが、本発明において必要のように、最低一つの反応性プロトンを含むヒドロカルビル置換ホスホニウムイオンであるとすれば、



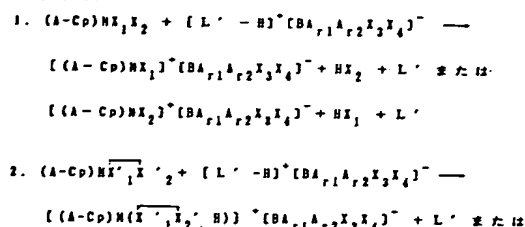
上記の反応式において、数字は、有用な第IV-B族金属-メタロセン化合物（第一成分）の一般式と組み合わせて示される数字と対応する。概して上記の反応式中の生成物、特に金属カチオンの安定性および生成速度は、溶媒の選択、選択した $[L' - H]^+$ の酸性度、特定の $L'$ 、アニオン、反応が完了する温度、選択した金属の特定のジシクロペンタジエニル誘導体によって変化する。概して、最初に生成したイオン対が活性重合触媒であり、 $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで、または他のモノマーと組み合わせて重合する。しかし若干の例では、最初の金属カチオンが分解して活性重合触媒を与える。

上述のように、上に明記した大部分の第一化合物は上に明記した大部分の第二化合物と結合し、活性触媒、特に活性重合触媒を形成する。しかしながら実際の活性触媒は、それを分離し、後に確認ができるほどには必ずしも十分安定ではない。その上、および最初に形成された金属カチオンの多くは比較的安定である一方、最初に

このカチオンの共役塩基はホスフィンである。

特定の理論によってしばられたくはないが、金属含有成分（第一成分）の置換基（リガンド）の一つが遊離するとき、触媒生成に用いられる第二化合物にもともと含まれる非配位性アニオンが、第一成分から生成する形式的には配位数3、原子価+4をもった金属カチオンか、その分解産物と結合し、それを安定させる。その金属カチオンおよび非配位性アニオンは、その触媒が1種類またはそれ以上のオレフィン、ジオレフィン、および/またはアセチレン性不飽和モノマーと、それだけで、または1種類かそれ以上のその他のモノマーまたは別の中性ルイス塩基と一緒に接触するまでは、そのように結合したままでいる。上記のように、第二化合物に含まれるアニオンは、オレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって速やかに置換されて重合を容易ならしめるように、十分不安定でなければならない。

本発明の触媒の形成時における化学反応は、より好ましい明確含有化合物が第二成分として用いられる場合は、ここに示す次のような一般式を参照してあらわされる：

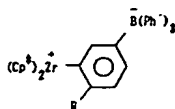


形成された金属カチオンは1種類またはそれ以上のその他の触媒の活性種に分解することがよくあることが明らかになった。

特定の理論にしばられることを望まないが、まだ特徴づけられていない活性触媒種-活性分解産物を含む-は、分離され、十分特徴づけられたそれらと同じ型のものであるか、または少なくとも、触媒としてはたらくために必要な不可欠のイオン構造を保有していると考えられる。より詳細に言うならば、今までに分離されていない活性触媒種-活性分解生成物も含む-は次の点において、分離され特徴づけられた活性触媒種と同じ型のものである、すなわちこれらの種類はビス（シクロペンタジエニル）金属中心を含み、その中心はカチオン性で不飽和のままであり、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和化合物と反応する金属-炭素結合を有すると考えられている。さらに、分解産物は水素ガスと反応して、カチオン性ハイドライド錯化合物 $[Cp^+ CpNB]^+ X^-$ を含む一般的平衡状態に入ると考えられる。

この挙動が最も良く示されるのは、第二成分としてテトラフェニルボレートを用いるペルアルキルシクロペンタジエニル系である。たとえば、トルエン中で $Cp^*ZrMe_2$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ ) と  $[Bu_3NB]^+ [B(Ph)_4]^-$  ( $Ph$  - パラの位置に水素またはアルキル基をもつフェニルまたはパラ-アルキルフェニル) とを反応させると  $[Cp^*ZrMe]^+ [B(Ph)_4]^-$  が生

成し、それは不安定で、メタンを失って分解し、単一の触媒的活性な産物を与える。その深紅色の生成物はNMRスペクトロスコピーおよび単結晶X線回折によって十分に特徴づけられた。この型の双極性イオンの一般的構造は以下に示される：



ここで：

$Cp^*$  はベルアルキル置換シクロペンタジエニル基で、このアルキル置換基の各々は同じか異なる  $C_1 - C_{20}$  アルキル基、より好ましくは同じか異なる  $C_1 - C_6$  アルキル基、最も好ましくは同じか異なる  $C_1 - C_4$  アルキル基である；Bは硼素；Zrはジルコニウム； $Ph'$  はフェニルまたはアルキル置換フェニル基で、3種の  $Ph'$  の各々は同じかまたは異なり、アルキル置換基は  $C_1 - C_{14}$ 、より好ましくは  $C_1 - C_6$ 、最も好ましくは  $C_1 - C_4$  である；そして

Rは水素または1〜約14の炭素原子、より好ましくは1〜約6の炭素原子、最も好ましくは1〜約4の炭素原子を有するアルキル基である。

上記のベルメチル置換シクロペンタジエニル双極子イオン触媒を含むトルエン溶液に過剰の水素ガスを加えると、赤色から黄色への変色によって証明さ

ねして、本発明の方法によって形成される安定な触媒は、溶媒から分離され、その後の使用のために保存される。しかし安定性の小さい触媒は異ね、最後にオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合に用いるまで溶液中に保持される。本発明の方法によって裂せられる触媒はどれでも、二者択一的に、その後の使用のために溶液中に保持されてもよいし、製造直後に重合触媒として使用してもよい。その上、そして上記のように、重合中に個々の成分を重合容器に通すことによって触媒をそのままの場所で(in situ)形成することもできる、その容器中でそれら成分は接触し、反応して本発明の改良触媒を生成する。

第一化合物対第二化合物の比が1:1で、濃度が約 $10^{-5}$ M以下であるとき、その触媒はオレフィン重合のためには活性でないことがよくある。発明者は特定の理論にしばられることを望んでいないが、希釈剤またはモノマー中に偶然にある酸素または水分が触媒を不活性化すると信じられている。しかし第一化合物対第二化合物の比が2:1〜10:1またはそれ以上であるときは、第二成分の濃度はたった約 $10^{-6}$ Mでよい。

ハフニウムを含む第一化合物が金属または硼素のようなメタロイドおよびより弱い酸性のアンモニウムカチオン—例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素を用いる—と反応し、それから生成した触媒が本発明の重合プロセスに用いら

れる通やかな反応がおき、濃溶液では黄色沈殿が生成する。系から水素を除去すると、元の双極子イオン触媒が高収量で再生する。いかなる理論にもしばられたくないが、水素と双極子イオン触媒との反応は $[Cp^*]_2 ZrH]^+ [B(Ph')_4]^-$ を生成する。この反応の可逆的性質は、その他の分光学的証拠と共に、ハイドライドカチオンが双極子イオン種と化学的平衡状態にあることを示唆している。

前述のことと一致して、ビス(ベルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルをトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリル)硼素、およびトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル)硼素と反応させると安定な重合触媒がつくられる。安定な重合触媒は、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルをトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリル)硼素と反応させたときにもつくられる。これらのどの場合にも反応体を温度範囲約0℃〜100℃で適当な芳香族溶媒に加えることによって安定な重合触媒がつくられる。発明者が知り得るこの、およびその情報に基づく、ビス(ベルヒドロカルビルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキルおよびジハイドライドを、未置換またはp-置換テトラ(アリール)硼素アニオンと共に用いて、安定な双極子イオン重合触媒をつくることもできることが明らかである。

れるとき、モノマーのとり込みが始まる前に、約1〜約15分またはそれより長い誘導期間が認められることがある。この現象は、ハフニウム化合物の濃度が約 $10^{-4}$ M以下で、第二化合物のそれが約 $10^{-5}$ M以下であるときに最も顕著である；触媒溶液の濃度がより高い場合には誘導期間は認められないことが多い。ジルコニウム含有第一化合物を用い、第二化合物の濃度が約 $10^{-6}$ Mまたはそれ以下である場合にもそれは認められる。発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、生成した触媒種は重合プロセスにおいて分解し、触媒的に不活性な金属含有化合物を生成し、同じかまたは異なる第二成分を再生すると考えられる。この新しい第二成分は存在する過剰の第一成分を活性化し、本発明の活性触媒種を再生する。特定の理論にしばられたくないが、触媒濃度の増大またはより強い酸性のアンモニウムカチオンの使用は、この誘導期間を短くするか、完全に除去すると信じられる。

概して、そして上記のように、本発明の改良触媒は、従来のチーグラ—ナック触媒に関して先行技術で公知の条件下で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで或いは他のオレフィンおよび/または他の不飽和モノマーと組み合わせる。本発明の重合プロセスにおいて、分子量は触媒濃度および重合温度および重合圧力の関数であるように見える。本発明の触媒で製造されるポリマーは、

顕著な物質輸送(mass transport)効果がない状態で製造される場合、概して比較的狭い分子量分布を有する。

本発明の触媒の成るもの、特にハフニウムを基礎とするそれらは一例としてビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよびテトラ(ペンタフルオロフェニル)触媒の三置換アンモニウム塩からつくられる触媒を用いる一連鎖移動剤を使わずに、 $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合および共重合のためにここに記載したように用いるとき、比較的狭い分子量分布をもった、極めて高い分子量のポリマーおよびコポリマーを生成することができる。この点に関して注目すべきことは、本発明の触媒で、分子量が約  $2 \times 10^6$  にもなり、分子量分布が約 1.5 ~ 約 1.5 の範囲内にあるホモポリマーおよびコポリマーが形成されることである。しかしながらシクロペンタジエニル基の置換基はポリマーの分子量にかなりの影響を与え得る。

純粋なエナンチオマーであるか、硬いキララルメタロセンの二つのエナンチオマーのラセミ型混合物である第一成分を含む本発明の触媒は、プロキラル(prochiral)オレフィン(プロピレンおよびより高級の $\alpha$ -オレフィン)を重合してアイソタクチックポリマーを生成することができる。シクロペンタジエニル基の各々が置換され、二つのシクロペンタジエニル基間に共有結合の架橋基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物は、この種

のアイソタクチック重合のために特に有用である。

本発明のいくつかの触媒、特に触媒を含む第二成分と結合したハフニウムを基礎とするそれらの特に驚くべき特徴は、本発明の触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンをそれだけで或いはジオレフィンと組み合わせて共重合させる場合、コポリマーに挿入される、より高分子量のオレフィンまたはジオレフィンの量が、より一般的なチーグラナーナック型触媒およびビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム触媒でつくられるコポリマーに比較して著しく増加しているということである。本発明の上記のハフニウム-基礎-触媒によるエチレン反応およびより高級の $\alpha$ -オレフィン反応の相対的速度は、従来の IV-B 群金属のチーグラナーナック型触媒を用いた場合よりずっと近い。本発明の触媒でつくられたコポリマー中のモノマー分布は、特に低級 $\alpha$ -オレフィンおよび低級-ジオレフィンに関しては、"ほとんど完全に交互である" ~ "統計的にランダム" の範囲内にある。

概して、触媒を選択することによって、チーグラナーナック型触媒で製造したポリマー中に概ね見出される二、三の痕跡元素、たとえばアルミニウム、マグネシウム、塩化物等を含まないポリマー生成物を製造することができる。そこで、本発明の触媒で製造されるポリマー生成物は、金属アルキル、たとえばアルミニウムアルキルを含むより一般的なチーグラナーナック型触媒で製造されるポリマーより広範囲の用途を有する。

また従来のチーグラナーナック型重合触媒でこれまでに製造されたポリマーと違って、水素またはその他の連鎖停止剤のないところで双極子イオン触媒で製造されるポリマーは、末端飽和よりむしろ内部不飽和を多く含む。この点に関して注目すべきことは、ポリマー鎖の末端炭素原子を1番とすると、本発明のプロセスにおいて製造されるポリマーに含まれる不飽和は、より伝統的な1.2よりも、むしろ2.3である。

#### 発明の好ましい実施例

本発明の好ましい実施例において、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物であって、独立した二つの置換または未置換シクロペンタジエニル基および1または2箇の低級アルキル基および/または1または2箇のハイドライド置換基を含む化合物を、置換または未置換のテトラ(芳香族)触媒の三置換アンモニウム塩と結合させる。アンモニウムカチオンの三置換基の各々は同じかまたは異なる低級アルキルまたはアリール基である。低級アルキルとは、炭素原子1~4箇を含むアルキル基を意味する。用いるビス(シクロペンタジエニル)金属化合物がビス(ペルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)金属化合物である場合、未置換、または一部置換テトラ(芳香族)触媒塩が用いられる。トリ( $\eta$ -ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)触媒、トリ( $\eta$ -ブチル)アンモニウムテトラ

( $p$ -トリル)触媒、およびトリ( $\eta$ -ブチル)アンモニウムテトラ( $p$ -エチルフェニル)触媒が特に好ましい。しかしながらシクロペンタジエニル基のヒドロカルビル置換基の数が減る場合には、置換アニオン、特にペンタフルオロ置換アニオンが三置換アンモニウム塩に用いられる。トリ( $\eta$ -ブチル)アンモニウムテトラ(フルオロフェニル)触媒が特に好ましい。

本発明の最も好ましい実施例においては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルまたはビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルが  $H_2N$ -ジメチルアニリウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)触媒と反応して本発明の最も好ましい触媒を生成する。その二つの成分は約 0 °C ~ 約 100 °C の温度範囲内で結合する。それら成分は芳香族炭化水素溶液中で結合するのが好ましく、最も好ましい溶媒はトルエンである。約 10 秒 ~ 約 60 分の範囲内の公称保持時間は、本発明の好ましい、および最も好ましい触媒を製造するために十分である。

好ましい実施例において、生成直後の触媒を用いて、約 0 °C ~ 約 100 °C の温度範囲および約 15 ~ 約 500 psig (1.05 ~ 35 kg/cm<sup>2</sup>) 範囲の圧力で、低級 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンまたはプロピレン、最も好ましくはエチレンを重合する。本発明の最も好ましい実施例においては、最も好ましい触媒を用いてエチレンをホモ重合させるか、エチレンを 3 ~ 5 箇の炭素原子を有する低級 $\alpha$ -オレフ

インと共重合させてプラスチックまたはエラストマー系ポリマーを得る。好ましいおよび最も好ましい実施例において、約1〜約60分の範囲内の公称保持時間中、重合条件に保持され、触媒は溶媒1リットルあたり約 $10^{-5}$ 〜約 $10^{-1}$ モルの範囲内の濃度で用いられる。

こうして本発明およびその好ましいおよび最も好ましい実施態様を広く説明してきたが、これは以下の実施例を参照することによってさらに明らかになると考えられる。だが実施例は単に説明のためにのみ示され、発明を制限する意図がないのは当然である。すべての実施例は標準シュレンク法によってアルゴンブランケット下で、またはヴァキューウムアトモスフェアHE43-2ドライボックス中でヘリウムブランケット下で行われた。実験に用いる溶媒は、標準法により窒素下で徹底的に脱水した。実施例で用いた触媒およびメタロセン試薬は、買うか、または発表された方法によってつくられた。双極子イオン錯化合物（実施例1, 4, 10, 22）は、固体状態 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトロスコピーおよび溶液 $^1\text{H}$  NMRスペクトロスコピーによって特徴づけられた。実施例10で分離されたテトラ（p-エチルフェニル）触媒双極子イオン誘導体には、その他に、単結晶X-線結晶学によって特徴づけられた。

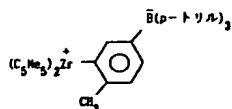
#### 実施例 1

この実施例では、0.65 g トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）触媒を0.50 g ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルと結合す

この実施例では、先づ、実施例1で形成された橙色沈着物0.05 gを100cc瓶に手のついたフラスコ中のクロロベンゼン20ccに懸濁し、それから攪拌しつづねながら大気圧で過剰のエチレンを加えることによってエチレンを重合した。直ちに発熱反応が認められ、エチレン添加を続けるにつれてポリエチレン生成が認められた。

#### 実施例 4

この実施例では、先づ、0.75 g のトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリル）触媒をトルエン50cc中に懸濁し、それからビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル0.52 gを加えることによって、活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物を室温で1時間攪拌した。1時間後、不溶性の橙色沈着物が溶液から分離した。橙色沈着物を過剰により分離し、ペンタン20ccで3回洗い、真空中で乾かした。橙色沈着物0.55 gが回収された。橙色沈着物を分析し、次の構造を有する有機金属化合物を含むことがわかった：

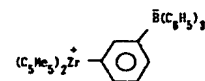


ここでMeはメチル基である。

#### 実施例 5

この実施例では、100cc瓶に手のついたフラスコ中で、実施例4で得た相反反応混合物試料20ccにエチレンを過す

ることによって、安定な、分離可能な重合触媒をつくった。その結合は、先づ最初にとり（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）触媒をトルエン50ccに懸濁し、その後ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって行われた。その結合は室温で行われ、二化合物間の接触を1時間続けた。1時間後、不溶性の橙色沈着物が溶液から分離され、澄明な母液が残った。橙色沈着物を過剰により分離し、ペンタン20ccで3回洗い、真空中で乾かした。橙色沈着物0.75 gが回収された。この生成物の一部が分析され、次の一般式をもつ単一の有機金属化合物を含むことがわかった：



ここでMeはメチル基である。

#### 実施例 2

この実施例では、実施例1で回収した橙色沈着物0.05 gを100cc瓶に手のついた(side armed)フラスコ中のトルエン20ccに室温に加え、それから烈しく攪拌しながら大気圧で過剰のエチレンを加えることによって、エチレンを重合した。直ちに発熱反応が認められ、エチレン添加を続けるにつれてポリエチレン生成が認められた。

#### 実施例 3

ことによって、大気圧でエチレンを重合した。エチレンは速やかに重合した。

#### 実施例 6

この実施例では、実施例4で生成した橙色沈着物0.02 gをフィッシャー-ポーターガラス製圧力容器中のトルエン100ccに溶かし、その溶液を80℃に加熱し、それからエチレンをこの溶液に40psig(2.8kg/cm<sup>2</sup>)で20分間通すことによってエチレンを重合した。ポリエチレン2.2 gが得られ、そのポリマーの平均分子量は57,000であった。ポリマーの多分散性(polydispersity)は2.5であった。

#### 実施例 7

この実施例では実施例4から得た橙色沈着物0.05 gをNMRチューブ中のトルエンに溶解し、それから精製アセチレン2ccを大気圧下で加えることにより、エチレンとアセチレンとを共重合させた。直ちに橙色から黄色への変色が認められた。5分後、大気圧で5ccエチレンをこの混合物に加えた。ポリマー生成につれて直ちに発熱反応が認められた。

#### 実施例 8

この実施例では、先づ、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）触媒0.56 gをトルエン50ccに懸濁し、それからビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル0.25 gを加えることによって活性な分離可能なオレフィン重合触媒がつくられた。混合物を1時間室

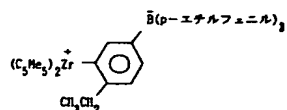
温で攪拌した。1時間後、不溶性の黄色沈澱が橙色溶液から分離した。黄色沈澱物を濾過により分離し、ペンタン20ccで3回洗い、真空中で乾かした。黄色沈澱物0.26gを回収した。

#### 実施例 9

この実施例では、100cc機に手のついたフラスコ中で、実施例8から得た橙色母液の一部に、過剰のエチレンを大気圧下で加えた。エチレンを、黄色沈澱物の一部—それは50cc side armed フラスコ中のトルエンに懸濁してある—とも接触させた、そして再びポリエチレンが生成した。

#### 実施例 10

この実施例では、先づ、4.20gトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル) 硼素をトルエン50ccに懸濁し、それから0.76gビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性な分離可能のオレフィン重合触媒をつくった。その混合物を室温で1時間攪拌した、1時間後、反応混合物を蒸発乾固した。生成した粗橙色固体を熱トルエンから再結晶し、1.0g橙赤色結晶を得た。この生成物の一部を分析し、次の構造をもつ有機金属化合物であることが確認された：



30ccトルエンおよび15ccペンタンに溶解することによって二つの活性、分離可能のオレフィン重合触媒がつけられた。次に溶液を-30℃に冷やし、0.50gビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えた。混合物を攪拌しながら室温にまで温め、4時間保持した。濾過によって黄色沈澱物を紫色の反応混合物から分離した。黄色沈澱物を真空中で乾かし、0.82gの生成物を得た。黄色沈澱物の分離後、紫色の母液を蒸発乾固すると、紫色のガラス状固体0.32gが得られた。黄色および紫色生成物はNMRチューブ中のジウテロトルエン中でエチレンを重合した。

#### 実施例 14

この実施例においては、0.06gビス(1,3-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、0.05g N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル) 硼素および1ccジウテロベンゼンをNMRチューブ中で一緒にし、それら成分を反応させることによってオレフィン重合触媒をつくった。室温で20分間放置後、NMRスペクトラムは原料物質の完全な喪失を示した。反応混合物を二部分に分け、20ccトルエンで希釈し、50cc機に手のついたフラスコに入れた。エチレンを一つの部分に加え、プロピレンを他の部分に加えた。どちらの場合にも速かな重合が認められた。

#### 実施例 15

この実施例では、先づ0.87gトリ(n-ブチル)アン

ここでMeはメチル基である。

#### 実施例 11

この実施例においては、実施例10で得た橙赤色結晶0.10gをトルエンに溶かし、それからその溶液を窒素圧下で鋼鉄製オートクレーブに入れることによってエチレンを重合した。エチレンを100psig(7 kg/cm<sup>2</sup>)でオートクレーブに導入し、低とうしながらオートクレーブを80℃に加熱した。10分後、反応器を大気圧まで排気し、開いた。線状ポリエチレンの収量は27gで、重量平均分子量は約52,000である。

#### 実施例 12

この実施例では、先づ、0.78gトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル) 硼素をトルエン50ccに懸濁し、0.50gビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性、分離可能のオレフィン重合触媒をつくった。混合物は室温で1時間攪拌した。1時間後、反応混合物は蒸発乾固した。生成した粗赤褐色固体をペンタン30ccで洗い、真空乾燥すると、トルエン可溶性の褐色固体0.56gが得られた。褐色固体および粗反応混合物の両方を100cc機に手のついたフラスコ中のトルエン40ccに溶解した。大気圧エチレンを重合するのが認められた。

#### 実施例 13

この実施例では、先づ0.78gトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル) 硼素をトルエン

モニウムテトラ(p-トリル) 硼素を50ccトルエンに懸濁し、それから0.50g(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応混合物を室温で18時間攪拌すると、青緑色の均質な溶液が得られた。反応混合物を真空中で乾かし、30ccペンタンで洗い、それから100ccのトルエンに再溶解した。生成した青緑色の溶液をガラスの圧力容器中に濾過し、1.5気圧のエチレン下で攪拌した、エチレンにさらすと、直ちに発熱反応とポリマー生成が認められた。ポリエチレン収量は15分後、4.5gであった。

#### 実施例 16

この実施例では、先づ0.1gトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル) 硼素を5ccd<sub>8</sub>-ベンゼンに懸濁し、それから0.05g(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによってオレフィン重合触媒をつくった。反応は30分後に完了した。それから緑色溶液を真空中で乾燥し、緑色のガラス状固体を得た。粗緑色生成物を20ccトルエンで抽出した。別々の実験でトルエン抽出液をエチレン、プロピレン、およびエチレンとプロピレンとの混合物にさらした。どの場合にも顕著な重合活性が認められた。

#### 実施例 17

この実施例では、先づ0.22gトリ(n-ブチル)アンモ



ニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）錯素をトルエン50ccに懸濁し、それから0.10gビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって、活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器にゴム薄膜をかぶせ、室温で攪拌した。10分後、反応混合物（今度は黄色で均質である）を1.5気圧のエチレンで加圧し、烈しく攪拌した。速かなエチレン重合が認められ、重合の最初の5分間に反応温度が著しく上昇した（室温から少くも80℃まで）。15分後、反応容器を排出させ、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

#### 実施例 18

この実施例では、0.34gトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）錯素を50ccトルエンに懸濁させ、それから0.13g（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器にゴム薄膜で蓋をし、室温で攪拌した。10分後、反応混合物（上の黄色溶液、不溶性橙色オイル）を1.5気圧エチレンで加圧し、烈しく攪拌した。速かなエチレン重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度が著しく上昇した（室温から少くも80℃まで）。10分後、反応容器を排気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

#### 実施例 21

この実施例では、0.12gトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）錯素および0.04gビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを、250ccフラスコ中の100ccトルエン中で結合させることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。フラスコをゴム薄膜でキャップし、60℃で3分間攪拌した。それから1.5気圧のエチレンと、3ccの1-ヘキセンをフラスコに加えた。20分後、フラスコのガスを排気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。白色重合生成物を濾過により集め、真空中で乾燥して8.0gヘキセン-エチレンコポリマーを得た。コポリマーの融点は125℃であった。

#### 実施例 22

この実施例において、先づ、1.80gトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリル）錯素を50ccトルエンに懸濁し、それから1.00gビス（エチルテトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって、活性、単離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物を室温で1時間攪拌した。1時間後、不溶性の橙色沈殿物が溶液から分離した。その橙色沈殿物を濾過によって分離し、20ccペンタンで3回洗い、真空乾燥した。橙色沈殿物0.55gが回収された。橙色沈殿物を

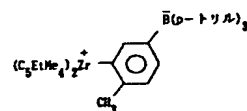
#### 実施例 19

この実施例では、0.18gトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）錯素を50ccトルエンに入れ、それから0.12gビス〔1,3-ビス（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル〕ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器をゴム薄膜で蓋をし、室温で攪拌した。10分後、反応混合物（不溶性黄色オイル上に黄色溶液）を1.5気圧エチレンで加圧し、烈しく攪拌した。エチレンの速かな重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度が著しく上昇した（室温から少くも80℃まで）。10分後、反応容器を排出し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は2.1gであった。

#### 実施例 20

この実施例では、0.34gトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）錯素を50ccトルエンに懸濁し、それから0.10gビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器をゴム薄膜でキャップし、室温で攪拌した。10分後、反応混合物（不溶性橙色オイル上に黄色溶液）を1.5気圧エチレンで圧をかけ、烈しく攪拌した。エチレンの速かな重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度の著しい上昇がおきた（室温から少くも80℃まで）。10分後、反応容器を排

分析し、次の構造をもつ有機金属化合物を含むことが判明した：



ここでEtはエチル基、Meはメチル基である。

#### 実施例 23

この実施例では、実施例22で生成した橙色沈殿物0.05gをジウテロトルエン2ccに溶かし、5mm NMRチューブに入れ、ゴム薄膜でキャップした。エチレン（1気圧で2cc）を注射器を経て加えると、直ちに重合した。

#### 実施例 24

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、酸素を含まない乾燥ヘキサン400ccを含む1リットルステンレス削製オートクレーブに、窒素気流下で4mgビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルおよび12mgトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）錯素を含むトルエン溶液40ccを加えることによって、エチレンと1-ブテンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（200cc）をオートクレーブに加え、それをさらに85psig（4.6kg/cm<sup>2</sup>）エチレンで加圧した。オートクレーブを攪拌し、60℃で7分間加熱した。反応器のガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した。分離したコポリマーの収量は9.2gだった。そのポリマー

の重量平均分子量は108,000で、分子量分布は1.97だった。組成物分布分析は、幅指示(breadth index)88%を示した。

#### 実施例 25

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 ㎺を含む1リットルステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で4 ㎺ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび12 ㎺トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素を含むトルエン溶液40 ㎺を加えることによって、エチレンと1-ブテンとをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン(200 ㎺)をオートクレーブに加え、それをさらに65psig(4.6kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧した。オートクレーブを攪拌し、50°で10分間加熱した。反応器のガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した、分離したコポリマーの収量は7.1gであった。ポリマーの重量平均分子量は92,000で、分子量分布は1.88であった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析は、反応比( $r_1$   $r_2$ )0.145を示した。

#### 実施例 26

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 ㎺を含む、1リットルステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で、9 ㎺ビス[(t-ブチル)シクロペンタジエニル]ジルコニウムジメチルおよび2.9 ㎺N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタ

フルオロフェニル)硼素を含むトルエン溶液25 ㎺を加えることによって、ヘキサン希釈剤中でエチレンと1-ブテンを共重合させた。1-ブテン(100 ㎺)をオートクレーブに加え、これをさらに65psig(4.6kg/cm<sup>2</sup>)のエチレンで加圧した。オートクレーブを振とうし、50°で1時間加熱した。オートクレーブのガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した、分離したコポリマーの収量は27.2gであった。ポリマーの重量平均分子量は23,000で、分子量分布は1.8であった。組成物分布の分析の結果、メジアン-コモノマー含量が6.3モル%で、幅指数が81%であることがわかった。

#### 実施例 27

この実施例では、2500バール(25・10<sup>8</sup> dyn/cm<sup>2</sup>)までの圧力、300°までの温度でチーグラ-ナック重合反応を行うように具備された。攪拌-100 ㎺鋼製オートクレーブ反応器を用いた。低圧でエチレンを含む清浄反応器の温度を、所望反応温度160°で恒温にした。触媒溶液は、259 ㎺双極子イオン触媒[ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよびトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル)硼素から作られる]を、窒素下で蒸溜トルエン10.0 ㎺に溶かすことによってつくられた。この触媒溶液の0.4 ㎺部分を低圧窒素によって一定容量の注射管に移し、それを25°に保持した。エチレンを、全圧1500バールでオートクレーブに圧入した。反応器内容物

を1000rpmで1分間攪拌し、同時に、触媒溶液を攪拌中の反応器に過剰の圧力で速かに注入した。温度および圧力の変化を120秒間連続的に記録し、内容物を速かに排出し(vent)、ポリマーを得た。反応器をキシレンで洗い、内側に残るポリマーを全部集め、全ポリマーを真空中で乾燥した。分離ポリエチレンの収量は0.56gであった。このポリマーの重量平均分子量は21,900で、分子量分布は10.6、密度は0.956g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 実施例 28

この実施例では、あらかじめ窒素で一掃し、乾燥、無酸素ヘキサン400 ㎺を含む1リットルステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で、30 ㎺トルエン中15 ㎺ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル溶液を、それから5分後に12 ㎺ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび30 ㎺トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペフルオロフェニル)硼素を含むトルエン溶液(50 ㎺)を加えることによってエチレンを重合した。オートクレーブを90psig(2.7kg/cm<sup>2</sup>)で加圧し、80°で攪拌した。1時間後、オートクレーブのガスを排出し、開けた。分離した線状ポリエチレンの収量は73.8gであった。この物質の重量平均分子量は1,100,000で、分子量分布は1.78であった。

#### 実施例 29

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400 ㎺を含む1リットルステンレス鋼

製オートクレーブに、先づ、25 ㎺トルエン中15 ㎺ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル溶液を加え5分間攪拌してから、17 ㎺ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび42 ㎺トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素を含むトルエン溶液50 ㎺を加えることによって、エチレンおよびプロピレンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。プロピレン(200 ㎺)をオートクレーブに加え、そこにさらに50psig(3.5kg/cm<sup>2</sup>)エチレンを圧入した。オートクレーブを60°で15分間攪拌した。反応器のガスを排出し、開けた。内容物中の残留ヘキサンを空気流下で蒸発させた。分離したコポリマーの収量は61.0gであった。このコポリマー(エチレンは35.1wt%であった)の重量平均分子量は103,000、分子量分布は2.3であった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析は、統計的にランダムなコポリマーであることを示した。

#### 実施例 30

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーブに36 ㎺ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび11 ㎺N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素を含むトルエン溶液50 ㎺を窒素気流下で加えることによって、エチレンおよびプロピレンを大量のプロピレン中で共重合させた。プロピレン(400 ㎺)をオートクレーブに加え、さらに120psig(8.4kg/cm<sup>2</sup>)エチレ

ンを圧入した。15分間50℃で攪拌後、反応器のガスを排出し、開けた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したコポリマーの収量は52.6gであった。コポリマー（エチレンは98.1wt%であった）の重量平均分子量は503,000、分子量分布は1.93であった。

#### 実施例 31

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400 ccを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で先づ、15mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルを含む30ccトルエン溶液を、それから5分間攪拌後に、12mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび30mgトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）錯薬を含むトルエン溶液30ccを加えることによって、エチレンと1-ブテンとをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（50cc）をオートクレーブに加え、それをさらに65psig(4.8kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧した。オートクレーブを攪拌し、50℃で1時間加熱した。反応器のガスを排出し、開けた。内容物を真空オーブン中で乾燥した。分離したコポリマー収量は78.7gだった。このコポリマー（エチレンは82.8wt%）の重量平均分子量は105,000、分子量分布は4.94であった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析は、反応比( $r_1$   $r_2$ )0.153を示した。

#### 実施例 32

チレン、プロピレンおよび1,4-ヘキサジエンをヘキサン希釈剤中で共重合した、プロピレン（50cc）をそのオートクレーブに加え、それをさらに90psig(6.3kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧した。オートクレーブを50℃で10分間攪拌し、それから冷やし、排気した。内容物を空気流下で乾燥した。分離したターポリマーの収量は30.7gであった。ポリマーの重量平均分子量は191,000で分子量分布は1.61であった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析の結果、ポリマーは70.5モル%エチレン、24.8モル%プロピレンおよび4.7モル%1,4-ヘキサジエンを含むことがわかった。

#### 実施例 34

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥した無酸素ヘキサン400 ccを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーブに窒素気流下で、先づ、15mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルを含むトルエン溶液30ccを、それから5分後に、アルミナで透過し、脱気した1-ヘキセン100 cc、それから12mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび30mgトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）錯薬を含むトルエン溶液50ccを加えることによって、ヘキサン希釈剤中でエチレンと1-ヘキセンを共重合させた。そのオートクレーブを65psig(4.8kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧し、攪拌し、50℃で1時間加熱した。それから冷やし、排気した。内容物を真空オーブ

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400 ccを含む1リットルステンレス鋼製反応炉に窒素気流下で、19mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび15mg（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）錯薬を含むトルエン溶液50ccを窒素気流下で加えることによって、エチレン、プロピレン、および1-ブテンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（50cc）およびプロピレン（25cc）をオートクレーブに加え、それをさらに60psig(4.2kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧した。オートクレーブを50℃で45分間攪拌し、冷やし、ガスを抜いた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したテルポリマーの収量は17.9gであった。ポリマーの重量平均分子量は188,000で、分子量分布は1.89だった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析は、そのポリマーが62.9モル%エチレン、25.8モル%プロピレンおよび11.3モル%ブテンを含むことを示した。

#### 実施例 33

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥、無酸素ヘキサン400 ccを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で、先づ、蒸留した1,4-ヘキサジエン100 ccを、それから72mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび16mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペルフルオロフェニル）錯薬を含むトルエン溶液50ccを加えることによって、エ

ン中で乾燥した。分離したコポリマーの収量は54.7gであった。コポリマー（エチレンは48wt%であった）の重量平均分子量は188,000で分子量分布は3.08であった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析は、反応比( $r_1$   $r_2$ )0.282を示した。

#### 実施例 35

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン200 ccを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーブに窒素気流下で、7.2 mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）錯薬を含むトルエン溶液50ccを加えることによって、プロピレンをヘキサン希釈剤中で重合した。プロピレン（200cc）を加え、オートクレーブを40℃で65分間攪拌した。オートクレーブを冷やし、排気し、内容物を真空オーブン中で乾燥した。アタクチックポリプロピレンの収量は37.7gであった。このポリマーの重量平均分子量は92,000で、分子量分布は1.54であった。

#### 実施例 36

この実験では、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーブに77mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）錯薬を含むトルエン溶液50ccを加えることによって、プロピレンを大量プロピレン中で重合した。プロピレン

(400 歳)を加え、オートクレーブを40°で90分間攪拌した。オートクレーブを冷やし、排気し、内容物を真空オープン中で乾燥した。分離したアタクチックポリプロピレンの収量は58.7gだった。このポリマーの重量平均分子量は191,000で、分子量分布は1.60であった。

#### 実施例 37

この実施例では、72mgビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび22mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒を500 歳プロピレンと共に、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーブに入れることによって、プロピレンを大量プロピレン中で重合させた。オートクレーブを40°で90分間攪拌し、50°でさらに30分間攪拌し、それから冷やし、排気した。アタクチックポリプロピレン2.3gが分離した。

#### 実施例 38

この実施例では、ゴム薄膜で蓋をしたバイアル中の5 歳トルエン中で、55mgビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび80mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒を反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンをこの溶液を15秒間通すと、混合物は熱くなり、ポリマーが生成した。バイアルを開け、内容物をアセトンで希釈し、濾過し、洗い、乾燥した。ポリエチレンの収量は0.26gであった。

別し、アセトンで洗い、真空乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.15gであった。

#### 実施例 41

この実施例では、36mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)チタン-3-ジメチルシラシクロブタンおよび80mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の20mlトルエンに懸濁することによって、活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンを通すとその溶液は黒ずんだ。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを濾別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.51gであった。

#### 実施例 42

この実施例では、29mg(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチル-eta<sup>1</sup>-シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルおよび43mgトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の25mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンをその溶液を通すとポリマーがほぼ同時に生成した。5分後フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを濾別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.49gであった。

#### 実施例 43

この実施例では、34mgビス(シクロペンタジエニル)

#### 実施例 39

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で、10mg rac-ジメチルシリルビス(インデニル)ハフニウムジメチルおよび5mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒を含むトルエン溶液25mlを加えることによって、大量のプロピレン中でプロピレンを重合した。プロピレン(500ml)を加え、オートクレーブを40°で4.5時間攪拌した。オートクレーブを冷やし、ガスを抜き、内容物を真空オープン中で乾燥した。分離したアイソタクチックポリプロピレンの収量は78.5gであった。このポリマーの重量平均分子量は555,000で、分子量分布は1.86だった。ポリマーの融点は139°でであった。<sup>13</sup>C NMR スペクトロスコピーによる分析はそのポリマーが約95%アイソタクチックであることを示した。

#### 実施例 40

この実施例では、40mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒および17mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコナ-3-ジメチルシラシクロブタンをゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の10mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒がつくられた。エチレンをその溶液を30秒間通すと、その溶液は熱くなり、ポリマーが沈殿した。フラスコを開け、内容物をアセトンで希釈した。ポリマーを濾

別し、アセトンで洗い、真空乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.15gであった。

#### 実施例 44

この実施例では、20mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)ハフナ-3-ジメチル-シラシクロブタンおよび39mg N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の20mlトルエン中で反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンをその溶液を通すと、溶液があたたかくなって、ポリマーが沈殿した。1分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを濾過し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.263gであった。

#### 実施例 45

この実施例では、21mgビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)および41mgトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)触媒をゴム薄膜でキャップしたびん

## 手 続 補 正 書

昭和63年12月 1 日

特許庁長官 殿

の50mlトルエン中で反応させることによってエチレンを重合した。エチレンをその溶液を通すと、数秒以内にポリマーが沈殿した。10分後、びんをあげ、内容物をエタノールで希釈した。固体ポリマーを濾別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.93gであった。

## 実施例 46

この実施例では、53g (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン) ハフニウムベンジルおよび75mg N,N-ジメチルアニリニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 亜素をゴム薄膜でキャップしたびん中の50mlトルエン中で反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンを10分間溶液に通した。びんを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを濾別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.65gであった。

本発明を、その特別の実施例を参照して記載し、説明したが、ここに必ずしも説明されていない変形にも同上的ことが役立つことは通常の当業者には理解される。この理由から、本発明の真の範囲を定める目的のためには、添付の特許請求の範囲のみを参照すべきである。

## 1 事件の表示

国際出願番号 PCT/US88/00223

## 2 発明の名称

触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク

## 4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目1番28号  
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371

氏 名 (7101) 弁理士 山 崎 行 造

同 所

氏 名 (8821) 弁理士 生 田 哲 郎

同 所

氏 名 (7603) 弁理士 木 村 博

同 所

氏 名 (9444) 弁理士 竹 中 俊 子

## 5 補正命令の日付

昭和 年 月 日

## 6 補正の対象

タイプ印刷により浄書した明細書及び請求の範囲の翻訳文。

## 7 補正の内容

別紙のとおり

照会済 (印)

## 国 際 調 査 報 告

International Application No. PCT/US 88/00223

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER in order classification symbols only, "machine art"		
According to International Patent Classification (IPC) or to new machine Classification and IPC		
IPC: C 08 F 4/64; C 08 F 4/76; C 08 F 10/00; C 07 F 17/00		
II. FIELD SEARCHED		
Minimum Documentation Searched:		
Classification Searched:	Classification Searched:	
IPC:	C 08 F; C 07 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation		
to the extent that such documents are included in the Field Searched:		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:		
Category:	Character of Document:	Relevance to Claim No.:
A	Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications, 1986, M. Bochmann et al.: "Synthesis and insertion reactions of cationic alkylbis(cyclopentadienyl)titanium complexes", pages 1610-1611 see the whole document cited in the application	1
A	EP, A, 0200351 (MITSUBI PETROCHEM.) 5 November 1986 see the whole document cited in the application	1
A	US, A, 3231593 (W. HAFNER et al.) 25 January 1966 see claims; column 5, line 71 - column 6, line 7; examples	1
<p>* Based on priority of cited documents:</p> <p>"A" documents defining the general state of the art which is not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"B" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"C" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"D" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"E" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"F" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"G" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"H" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"I" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"J" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"K" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"L" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"M" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"N" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"O" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"P" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"Q" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"R" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"S" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"T" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"U" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"V" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"W" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"X" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"Y" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p> <p>"Z" documents which may define the state of the art but which are not taken into account for the purpose of novelty.</p>		
IV. CLASSIFICATION		
Date of the International Search Report		
15th April 1988		
International Searching Authority		
EUROPEAN PATENT OFFICE		
Date of filing of the International Search Report		
2 JUN 1988		
Signature of the International Searching Authority		
P. C. VAN DER PUTTEN		

Form PCT/ISA/210 (Revised April 1983)

## 国 際 調 査 報 告

US 880223  
SA 22647

This annex lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office LDP file as of 17/02/88. The European Patent Office is in no way liable for errors which may appear in this annex.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members:	Publication date
EP-A- 0200351	05-11-86	JP-A- 61221207	01-10-86
		US-A- 4704491	03-11-87
		JP-A- 62121710	03-06-87
US-A- 3231593		None	

1-10 (10/12/88)

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82